

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

553052

(43) 国際公開日
2005年10月20日 (20.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/097708 A1

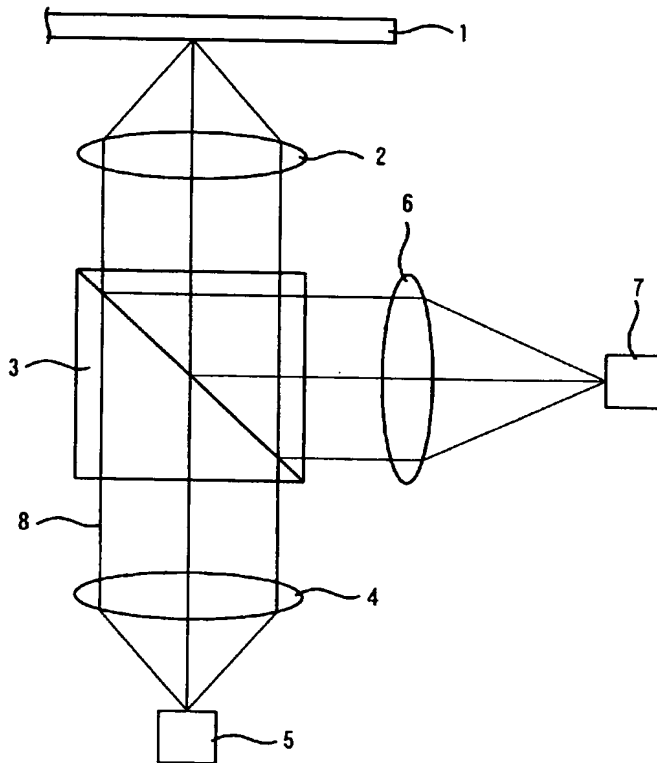
- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/495, G02B 1/00
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004050
 (22) 国際出願日: 2005年3月9日 (09.03.2005)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2004-105808 2004年3月31日 (31.03.2004) JP
 特願2004-105809 2004年3月31日 (31.03.2004) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金高 祐仁 (KINTAKA, Yuji) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

[続葉有]

(54) Title: TRANSLUCENT CERAMIC, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, OPTICAL PART AND OPTICAL APPARATUS

(54) 発明の名称: 透光性セラミックおよびその製造方法、ならびに光学部品および光学装置

9



(57) Abstract: An translucent ceramic comprising as a main component a composition of the general formula: $Ba\{Ti_{x1}M_{x2}(Mg_{1-y}Zn_y)(Ta_{1-u}Nb_u)_z\}_vO_w$ (wherein M is at least one selected from among Sn, Zr and Hf; $x1+x2+y+z=1$; the relationships $0.015 \leq x1+x2 \leq 0.90$, $0 < x1 \leq 0.90$, $0 \leq x2 \leq 0.60$, $1.60 \leq z/y \leq 2.40$, $1.00 \leq v \leq 1.05$, $0 < t < 1$ and $0 \leq u \leq 1$ are satisfied; and w is a positive number for maintaining electrical neutrality). This translucent ceramic exhibits a high linear transmittance over a wide wavelength band, a high refractive index and a wide regulation range for refractive index and Abbe number and is free of birefringence, so that lens (2) constructed with the use of the same can be advantageously used in, for example, optical pickup (9) whose downsizing and thickness reduction are demanded.

(57) 要約: 一般式: $Ba\{Ti_{x1}M_{x2}(Mg_{1-y}Zn_y)(Ta_{1-u}Nb_u)_z\}_vO_w$ (ただし、Mは、Sn、Zr および Hf から選ばれる少なくとも1種であり、 $x1+x2+y+z=1$ であって、 $0.015 \leq x1+x2 \leq 0.90$ 、 $0 < x1 \leq 0.90$ 、 $0 \leq x2 \leq 0.60$ 、 $1.60 \leq z/y \leq 2.40$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.05$ 、 $0 < t < 1$ 、および $0 \leq u \leq 1$ の各条件を満足し、wは電気的中性を保

つための正の数である。)で表される組成を主成分とする、透光性セラミック。この透光性セラミックは、直線透過率が広い波長帯域にわたり高く、

[続葉有]



(74) 代理人: 小柴 雅昭 (KOSHIBA, Masaaki); 〒5430051
大阪府大阪市天王寺区四天王寺 1 丁目 1 4 番 2 2 号
日進ビル 小柴特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

透光性セラミックおよびその製造方法、ならびに光学部品および光学装置

技術分野

[0001] 本発明は、レンズ等の光学部品の材料として有用な透光性セラミックおよびその製造方法、ならびにそれを用いた光学部品および光学装置に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、光ピックアップ等の光学装置に搭載するレンズ等の光学部品の材料としては、たとえば特許文献1および特許文献2に記載されているように、ガラスもしくはプラスチック、またはニオブ酸リチウム (LiNbO_3) 等の単結晶が用いられている。

[0003] ガラスおよびプラスチックは、光透過率が高く、所望の形状への加工が容易であることから、主としてレンズ等の光学部品に用いられている。他方、 LiNbO_3 等の単結晶は、電気光学特性および複屈折を利用して、主として光導波路等の光学部品に用いられている。このような光学部品を用いた光ピックアップなどの光学装置ではさらなる小型化や薄型化が要求されている。

[0004] ところが、従来のガラスおよびプラスチックでは、その屈折率が1.9未満であることから、それらを用いた光学部品や光学装置において小型化や薄型化に限界がある。また、特にプラスチックでは、耐湿性が悪いという欠点を有するとともに、複屈折が生じることがあるため、入射光を効率良く透過および集光させることが難しいという欠点も有している。

[0005] 他方、 LiNbO_3 等の単結晶は、たとえば屈折率が2.3と比較的高い。しかしながら、 LiNbO_3 等の単結晶は、複屈折が生じるため、レンズ等の光学部品に用いることが難しく、用途が限定されてしまうという欠点を有している。

[0006] 複屈折を生じず、かつ優れた光学特性を与え得る材料として、 $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系ペロブスカイトまたは $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系ペロブスカイトを主成分とする透光性セラミックが挙げられる。これらは、それぞれ、たとえば特許文献3および特許文献4に記載されている。

[0007] 特許文献3に開示されているBa(Mg, Ta)O₃系ペロブスカイトを主成分とする透光性セラミックにおいて、屈折率やアッベ数等の光学特性は、4価元素であるSnおよび／またはZrでMgおよび／またはTaの一部を置換することにより変化させることができ、その変化量は置換量が増加するほど大きくなる。しかし、これらの透光性セラミックでは、置換量の上限が0.40と低いいため、屈折率やアッベ数を大きく変化させることが難しい。たとえば、屈折率にして、2.071～2.082の範囲の変化しか得られていない。

[0008] 同様に、特許文献4に開示されているBa(Zn, Ta)O₃系ペロブスカイトを主成分とする透光性セラミックにおいても、ZrでZnおよび／またはTaの一部を置換しているが、これも置換量の上限は0.06と低く、屈折率やアッベ数を大きく変化させることが難しい。たとえば、屈折率にして、2.128～2.132の範囲の変化しか得られていない。

[0009] したがって、これらの透光性セラミックを用いて光学部品を構成した場合、光学装置の設計において、十分な自由度を得ることが困難である。

[0010] また、レンズなどの光学部品では、一般的に、可視光の直線透過率の波長依存性が小さいことが望ましいが、上述の2種の透光性セラミックでは、波長が短くなるに従い直線透過率が低下する傾向にあり、好ましくない。

特許文献1:特開平5-127078号公報(全頁、図1)

特許文献2:特開平7-244865号公報(請求項6、段落「0024」)

特許文献3:特開2004-75512号公報(全頁、全図)

特許文献4:特開2004-75516号公報(全頁、全図)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上述した実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高い屈折率を有し、かつ屈折率やアッベ数を広い範囲で調整し得る、透光性セラミックおよびその製造方法を提供しようとするにある。

[0012] 本発明の他の目的は、可視光の直線透過率の波長依存性の小さい、透光性セラミックおよびその製造方法を提供することにある。

- [0013] 本発明のさらに他の目的は、小さな外形寸法で所望の光学特性を発揮し得る、光学部品およびこの光学部品を用いた光学装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明に係る透光性セラミックは、第1の局面では、一般式： $\text{Ba}\{\text{Ti}_{x1}\text{M}_{x2}(\text{Mg}_{1-t}\text{Zn}_t)_y(\text{Ta}_{1-u}\text{Nb}_u)_z\}_v\text{O}_w$ （ただし、Mは、Sn、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1種であり、 $x1 + x2 + y + z = 1$ であって、 $0.015 \leq x1 + x2 \leq 0.90$ 、 $0 < x1 \leq 0.90$ 、 $0 \leq x2 \leq 0.60$ 、 $1.60 \leq z/y \leq 2.40$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.05$ 、 $0 < t < 1$ 、および $0 \leq u \leq 1$ の各条件を満足し、wは電気的中性を保つための正の数である。）で表される組成を主成分としている。
- [0015] 本発明に係る透光性セラミックは、第2の局面では、一般式： $\text{Ba}\{\text{Ti}_{x1}\text{M}_{x2}\text{Zn}_y(\text{Ta}_{1-u}\text{Nb}_u)_z\}_v\text{O}_w$ （ただし、Mは、Sn、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1種であり、 $x1 + x2 + y + z = 1$ であって、 $0.01 \leq x1 + x2 \leq 0.60$ 、 $0 < x1 \leq 0.60$ 、 $0 \leq x2 \leq 0.30$ 、 $1.60 \leq z/y \leq 2.40$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.05$ 、および $0 \leq u \leq 1$ の各条件を満足し、wは電気的中性を保つための正の数である。）で表される組成を主成分としている。
- [0016] 本発明に係る透光性セラミックは、第3の局面では、一般式： $\text{Ba}\{\text{Ti}_{x1}\text{M}_{x2}\text{Mg}_y(\text{Ta}_{1-u}\text{Nb}_u)_z\}_v\text{O}_w$ （ただし、Mは、Sn、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1種であり、 $x1 + x2 + y + z = 1$ であって、 $0.04 \leq x1 + x2 \leq 0.80$ 、 $0 < x1 \leq 0.80$ 、 $0 \leq x2 \leq 0.40$ 、 $1.60 \leq z/y \leq 2.40$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.05$ 、および $0 \leq u \leq 1$ の各条件を満足し、wは電気的中性を保つための正の数である。）で表される組成を主成分としている。
- [0017] 本発明に係る透光性セラミックは、好ましくは、波長が633nmである可視光の、試料厚み0.4mmにおける直線透過率が20%以上である。
- [0018] また、本発明に係る透光性セラミックは、波長が633nmである可視光の屈折率が2.01以上であることが好ましい。
- [0019] また、本発明に係る透光性セラミックは、多結晶体であることが好ましい。
- [0020] 本発明は、また、上述したような透光性セラミックを製造する方法にも向けられる。本発明に係る透光性セラミックの製造方法は、セラミック原料粉末を所定形状に成形してなる未焼成のセラミック成形体を用意する工程と、上記セラミック原料粉末と実質的

に同組成の同時焼成用組成物を用意する工程と、同時焼成用組成物を未焼成のセラミック成形体に接触させながら、酸素濃度が90体積%以上の雰囲気中で、未焼成のセラミック成形体を焼成する工程とを備えることを特徴としている。

[0021] 本発明に係る透光性セラミックの製造方法において、好ましくは、同時焼成用組成物は粉末状態であり、焼成工程は、同時焼成用組成物の粉末に未焼成のセラミック成形体を埋め込んだ状態で実施される。

[0022] 本発明は、上述したような製造方法によって得られた透光性セラミックにも向けられる。

[0023] 本発明は、さらに、前述した透光性セラミックからなる光学部品、およびこの光学部品が搭載されている光学装置にも向けられる。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、複屈折がなく、1.9以上の、好ましくは2.01以上の高い屈折率を有する透光性セラミックを得ることができる。このため、比較的小さな外形寸法で所望の光学特性を発揮可能な光学部品を得ることができる。

[0025] また、本発明に係る透光性セラミックは、屈折率やアッペ数を広い範囲で調節することができる。したがって、本発明の透光性セラミックを用いて構成した光学部品を搭載した光学装置の設計の自由度を高めることができる。

[0026] さらに、本発明に係る透光性セラミックによれば、直線透過率の波長依存性を小さくすることができる。したがって、より透明度の高い光学部品を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明に係る透光性セラミックを用いて構成される光学部品の第1の例としての両凸レンズ10を示す断面図である。

[図2]本発明に係る透光性セラミックを用いて構成される光学部品の第2の例としての両凹レンズ11を示す断面図である。

[図3]本発明に係る透光性セラミックを用いて構成される光学部品の第3の例としてのメニスカスレンズ12を示す断面図である。

[図4]本発明に係る透光性セラミックを用いて構成される光学部品の第4の例としての光路長調整板13を示す断面図である。

[図5]本発明に係る透光性セラミックを用いて構成される光学部品の第5の例としての球状レンズ14を示す断面図である。

[図6]本発明に係る透光性セラミックを用いて構成された光学部品を搭載した光学装置の一例としての光ピックアップ9を図解的に示す正面図である。

符号の説明

- [0028]
- 1 記録媒体
 - 2 対物レンズ
 - 3 ハーフミラー
 - 4 コリメータレンズ
 - 5 半導体レーザー
 - 6 集光レンズ
 - 7 受光素子
 - 8 レーザー光
 - 9 光ピックアップ
 - 10 両凸レンズ
 - 11 両凹レンズ
 - 12 メニスカスレンズ
 - 13 光路長調整板
 - 14 球状レンズ

発明を実施するための最良の形態

[0029] 本発明に係る透光性セラミックの基本組成系は、 $\text{Ba}\{(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{Ta}, \text{Nb})\}\text{O}_3$ で表される。これは、本来、六方晶系の結晶構造を有する複合ペロブスカイトである。BaはペロブスカイトのAサイトを占め、MgおよびZnといった2価の元素ならびにTaおよびNbといった5価の元素はペロブスカイトのBサイトを占める。

[0030] 前述した第1の局面での一般式： $\text{Ba}\{\text{Ti}_{x1}\text{M}_{x2}(\text{Mg}_{1-t}\text{Zn}_t)_{1-u}(\text{Ta}_{1-u}\text{Nb}_u)_{z/v}\}\text{O}_w$ 、第2の局面での一般式： $\text{Ba}\{\text{Ti}_{x1}\text{M}_{x2}\text{Zn}_y(\text{Ta}_{1-u}\text{Nb}_u)_{z/v}\}\text{O}_w$ 、および第3の局面での一般式： $\text{Ba}\{\text{Ti}_{x1}\text{M}_{x2}\text{Mg}_y(\text{Ta}_{1-u}\text{Nb}_u)_{z/v}\}\text{O}_w$ において、TaまたはNbの、MgまたはZnに対する比 z/y は、1.60～2.40の範囲であることにより、ペロブスカイト構造が保

たれている。 z/y が上記範囲を外れた場合、直線透過率が20%未満となり、好ましくない。ペロブスカイトのBサイトのAサイトに対する比 v が1.00〜1.05の範囲に設定されるのも同じ理由である。なお、Oの含有比 w は3に近い値となる。また、この複合ペロブスカイトは、そのBサイトがTiならびにSn、ZrおよびHfの少なくとも1種といった4価の元素で置換されることにより、その結晶構造が立方晶系に変化し、透光性が発現する。

[0031] 本発明の透光性セラミックの屈折率は、TiならびにSn、ZrおよびHfの少なくとも1種といった4価の元素の置換により変化させることが可能である。Snはこれらの屈折率を小さくする効果があり、Ti、ZrおよびHfは逆に屈折率を大きくする効果がある。特にTiの効果は大きい。また、この屈折率の変化量の絶対値は4価元素の置換量にほぼ比例することがわかっており、大きく変化させるためにはその置換量を増やせばよい。さらに、Tiと、Sn、ZrおよびHfの少なくとも1種とを適当な比率で混合して置換することによって、透光性セラミックの屈折率を自在に調節することが可能である。また、屈折率の波長依存性を表すアッペ数も、4価の置換元素であるTiならびにSn、ZrおよびHfの少なくとも1種の置換量を増やすことで大きく変化させることができる。Snはアッペ数を大きくする効果があり、Ti、ZrおよびHfは逆にアッペ数を小さくする効果がある。

[0032] 次に、本発明に係る透光性セラミックの具体的な組成について、前述の第1、第2および第3の局面に分けて説明する。これら第1、第2および第3の局面の間では、4価の置換元素の置換量の範囲が互いに異なっている。

[0033] 第1の局面では、透光性セラミックは、一般式： $\text{Ba}\{\text{Ti}_{x1}\text{M}_{x2}(\text{Mg}_{1-t}\text{Zn}_t)_y(\text{Ta}_{1-u}\text{Nb}_u)_z\}_v\text{O}_w$ （ただし、Mは、Sn、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1種であり、 $x1 + x2 + y + z = 1$ であって、 $0.015 \leq x1 + x2 \leq 0.90$ 、 $0 < x1 \leq 0.90$ 、 $0 \leq x2 \leq 0.60$ 、 $1.60 \leq z/y \leq 2.40$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.05$ 、 $0 < t < 1$ 、および $0 \leq u \leq 1$ の各条件を満足し、 w は電気的中性を保つための正の数である。）で表される組成を主成分としている。

[0034] 簡単に言えば、第1の局面では、2価の元素としてMgとZnが同時に存在することが特徴であり、これが4価元素の置換量 $x1 + x2$ の上限を高くするのに作用しているが

、4価元素にTiが含まれることにより、 $x_1 + x_2$ の上限がさらに高くなる。第1の局面による透光性セラミックの場合では、 $x_1 + x_2$ の上限が0.90と従来のBa(Mg, Ta) O_3 系より高く、屈折率の変化幅は2.079ー2.362と大きく、かつアッペ数の変化幅は13.2ー29.9と大きい。 $x_1 + x_2$ が0.015未満では、結晶を立方晶系に変化させることができず、直線透過率が20%未満となり、望ましくない。また、 $x_1 + x_2$ が0.90を超えても、直線透過率が20%未満となり、望ましくない。

[0035] 第2の局面では、透光性セラミックは、一般式： $Ba\{Ti_{x_1}M_{x_2}Zn_y(Ta_{1-u}Nb_u)_z\}_vO_w$ (ただし、Mは、Sn、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1種であり、 $x_1 + x_2 + y + z = 1$ であって、 $0.01 \leq x_1 + x_2 \leq 0.60$ 、 $0 < x_1 \leq 0.60$ 、 $0 \leq x_2 \leq 0.30$ 、 $1.60 \leq z/y \leq 2.40$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.05$ 、および $0 \leq u \leq 1$ の各条件を満足し、wは電気的中性を保つための正の数である。)で表される組成を主成分としている。

[0036] 上記のようなBa{Zn(Ta, Nb)} O_3 系では、4価元素にTi、SnまたはHfが含まれることにより、4価元素の置換量 $x_1 + x_2$ の上限が高くなるが、特にTiが $x_1 + x_2$ の上限を高くする作用を有している。第2の局面による透光性セラミックの場合では、 $x_1 + x_2$ の上限が0.60と従来のBa(Zn, Ta) O_3 系より高く、屈折率の変化幅は2.116ー2.294と大きく、かつアッペ数の変化幅は15.3ー29.3と大きい。 $x_1 + x_2$ が0.01未満では、結晶を立方晶系に変化させることができず、直線透過率が20%未満となり、望ましくない。また、 $x_1 + x_2$ が0.60を超えても、直線透過率が20%未満となり、望ましくない。

[0037] 第3の局面では、透光性セラミックは、一般式： $Ba\{Ti_{x_1}M_{x_2}Mg_y(Ta_{1-u}Nb_u)_z\}_vO_w$ (ただし、Mは、Sn、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1種であり、 $x_1 + x_2 + y + z = 1$ であって、 $0.04 \leq x_1 + x_2 \leq 0.80$ 、 $0 < x_1 \leq 0.80$ 、 $0 \leq x_2 \leq 0.40$ 、 $1.60 \leq z/y \leq 2.40$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.05$ 、および $0 \leq u \leq 1$ の各条件を満足し、wは電気的中性を保つための正の数である。)で表される組成を主成分としている。

[0038] 第3の局面は、Ba{Mg(Ta, Nb)} O_3 系であって、4価元素にTiが含まれることにより、 $x_1 + x_2$ の上限が高くなる。 $x_1 + x_2$ の上限は0.80であり、屈折率の変化幅は2.080ー2.307であり、かつアッペ数の変化幅は18.2ー29.8である。 $x_1 + x_2$ が0.04未満では、結晶を立方晶系に変化させることができず、直線透過率が20%未満

となり、望ましくない。また、 $x_1 + x_2$ が0.80を超えても、直線透過率が20%未満となり、望ましくない。

- [0039] 以上のように、特に第1および第2の局面による透光性セラミックは、従来の透光性セラミックと比較して、屈折率およびアッベ数を広範囲で変化させることが可能であり、光学装置の設計の自由度が格段に高まる。
- [0040] Tiの存在が4価元素の置換量の上限を高めることが可能になった理由は、定かではないが、以下のように考えることができる。すなわち、Zr、SnおよびHfのイオン半径に対して、Tiのイオン半径が小さいため、4価元素の置換量の上限を高めることになったと推測される(イオン半径: $Zr^{4+}=0.072\text{nm}$; $Sn^{4+}=0.069\text{nm}$; $Ti^{4+}=0.061\text{nm}$; $Hf^{4+}=0.071\text{nm}$)。
- [0041] 本発明に係る透光性セラミックには、本発明の目的を損なわない範囲において、製造上不可避免的に混入し得る不純物が含まれていてもよい。たとえば原料として用いる酸化物もしくは炭酸塩に含まれる不純物や作製工程中で混入する不純物として、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SrO 、 WO_3 、 Bi_2O_3 および Sb_2O_5 、ならびに La_2O_3 等の希土類酸化物などが挙げられる。
- [0042] 次に、本発明に係る透光性セラミックを製造する方法について説明する。
- [0043] 透光性セラミックを製造するため、セラミック原料粉末を所定形状に成形してなる未焼成のセラミック成形体を用意されるとともに、このセラミック原料粉末と実質的に同組成の同時焼成用組成物が用意される。次いで、同時焼成用組成物を未焼成のセラミック成形体に接触させながら、酸素濃度が90体積%以上の雰囲気中で、未焼成のセラミック成形体を焼成する工程が実施される。
- [0044] 上記の製造方法において、同時焼成用組成物とは、たとえば、上記セラミック成形体と同じ組成となるように調整した原料を仮焼し、粉碎して得られた粉末である。この同時焼成用組成物により、上記セラミック成形体中の揮発成分が焼成時に揮発することを抑制することができる。したがって、焼成工程では、同時焼成用組成物の粉末に未焼成のセラミック成形体を埋め込んだ状態で実施されることが好ましい。なお、同時焼成用組成物は、粉末に限らず、成形体または焼結体であってもよい。
- [0045] 同時焼成用組成物は、上記セラミック成形体のためのセラミック原料粉末と同じ組

成を有することが好ましいが、実質的に同組成であればよい。同時焼成用組成物が未焼成のセラミック成形体のためのセラミック原料粉末と実質的に同組成であるとは、同一の構成元素を含んだ同等の組成系であることを意味し、全く同一の組成比率でなくてもよい。また、同時焼成用組成物は、必ずしも透光性を与え得る組成を有していなくてもよい。

- [0046] なお、焼成工程における圧力は、大気圧もしくはそれ以下で構わない。すなわち、HIP (Hot Isostatic Press) 等の加圧雰囲気である必要はない。
- [0047] また、本発明に係る透光性セラミックは高い直線透過率を示すが、表面に反射防止膜 (AR膜 = Anti-Reflection膜) を形成すれば、さらに直線透過率を高めることができる。たとえば直線透過率が74.8%であり、かつ屈折率が2.114の場合、Fresnelの法則より、直線透過率の理論最大値は76.0%となる。このとき、理論値に対する相対透過率は98.4%となる。これは、試料内部での透過損失がほとんどないことを示している。したがって、試料表面に反射防止膜を形成すれば、得られる直線透過率をほぼ理論値とすることができる。
- [0048] また、本発明に係る透光性セラミックは、レンズ等の光学部品に用いることができ、たとえば、図1ないし図5にそれぞれ示すような両凸レンズ10、両凹レンズ11、メニスカスレンズ12、光路長調整板13、および球状レンズ14に利用することができる。
- [0049] また、このような光学部品を搭載した光学装置について、光ピックアップを例にとり、説明する。
- [0050] 図6に示すように、光ピックアップ9は、コンパクトディスクやミニディスク等の記録媒体1に対して、コヒーレントな光であるレーザー光8を照射し、その反射光から記録媒体1に記録された情報を再生するものである。
- [0051] このような光ピックアップ9においては、光源としての半導体レーザー5からのレーザー光8を平行光に変換するコリメータレンズ4が設けられ、その平行光の光路上にハーフミラー3が設けられている。このハーフミラー3は、コリメータレンズ4からの入射光を通して直進させるが、記録媒体1からの反射光については、その進行方向を反射によりたとえば約90度変更するものである。
- [0052] また、光ピックアップ9には、ハーフミラー3からの入射光を記録媒体1の記録面上

に集光するための対物レンズ2が設けられている。この対物レンズ2は、また、記録媒体1からの反射光を効率良くハーフミラー3に向かって送るためのものでもある。反射光が入射されたハーフミラー3では、反射により位相が変化することで、上記反射光の進行方向が変更される。

[0053] さらに、光ピックアップ9には、変更された反射光を集光するための集光レンズ6が設けられている。そして、反射光の集光位置に、反射光からの情報を再生するための受光素子7が設けられている。

[0054] このように構成される光ピックアップ9において、本発明に係る透光性セラミックを対物レンズ2の素材として用いた場合、本発明に係る透光性セラミックは屈折率が大きいので、光ピックアップ9の小型化や薄型化が可能である。

[0055] 次に、本発明に係る透光性セラミックを実験例に基づいて説明する。

[0056] [実験例1]

実験例1は、本発明の前述した第1の局面に対応している。

[0057] 原料として、各々高純度の BaCO_3 、 MgCO_3 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 および HfO_2 の各粉末を準備した。そして、一般式： $\text{Ba}\{\text{Ti}_{x1}\text{M}_{x2}(\text{Mg}_{1-t}\text{Zn}_t)_y(\text{Ta}_{1-u}\text{Nb}_u)_z\}_v\text{O}_w$ (Mは、Sn、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1種。wは電気的中性を保つための正の数。)で表される、表1および表2に示す各試料が得られるように、各原料粉末を秤量し、ボールミルで16時間湿式混合した。この混合物を乾燥させたのち、1300℃で3時間仮焼し、仮焼粉体を得た。仮焼後、wの値はほぼ3になっていた。

[0058] [表1]

試料 番号	x1	Mの元素種 と含有量	x2	y	z	z/y	t	u	v
* 1	0.010	—	0	0.336	0.654	1.95	0.5	0	1.025
2	0.015	—	0	0.334	0.651	1.95	0.5	0	1.025
3	0.200	—	0	0.271	0.529	1.95	0.5	0	1.015
4	0.400	—	0	0.203	0.397	1.95	0.5	0	1.005
5	0.600	—	0	0.136	0.264	1.95	0.5	0	1.005
6	0.800	—	0	0.068	0.132	1.95	0.5	0	1.005
7	0.900	—	0	0.034	0.066	1.95	0.5	0	1.005
* 8	0.920	—	0	0.027	0.053	1.95	0.5	0	1.005
9	0.010	Sn: 0.200	0.200	0.268	0.522	1.95	0.5	0	1.025
10	0.020	Sn: 0.200	0.200	0.264	0.516	1.95	0.5	0	1.025
11	0.050	Sn: 0.200	0.200	0.254	0.496	1.95	0.5	0	1.025
12	0.100	Sn: 0.200	0.200	0.237	0.463	1.95	0.5	0	1.025
13	0.200	Sn: 0.200	0.200	0.203	0.397	1.95	0.5	0	1.025
14	0.300	Sn: 0.300	0.300	0.136	0.264	1.95	0.5	0	1.005
15	0.400	Sn: 0.400	0.400	0.068	0.132	1.95	0.5	0	1.005
16	0.450	Sn: 0.450	0.450	0.034	0.066	1.95	0.5	0	1.005
17	0.300	Sn: 0.600	0.600	0.034	0.066	1.95	0.5	0	1.005
18	0.008	Hf: 0.007	0.007	0.334	0.651	1.95	0.5	0	1.025
19	0.100	Hf: 0.100	0.100	0.271	0.529	1.95	0.5	0	1.025
20	0.010	Hf: 0.200	0.200	0.268	0.522	1.95	0.5	0	1.025
21	0.020	Hf: 0.200	0.200	0.264	0.516	1.95	0.5	0	1.025
22	0.050	Hf: 0.200	0.200	0.254	0.496	1.95	0.5	0	1.025
23	0.200	Hf: 0.200	0.200	0.203	0.397	1.95	0.5	0	1.025
24	0.300	Hf: 0.300	0.300	0.136	0.264	1.95	0.5	0	1.005
25	0.450	Hf: 0.450	0.450	0.034	0.066	1.95	0.5	0	1.005
26	0.300	Hf: 0.600	0.600	0.034	0.066	1.95	0.5	0	1.005
27	0.100	Zr: 0.100	0.100	0.271	0.529	1.95	0.5	0	1.025
28	0.050	Sn: 0.100, Zr: 0.050	0.150	0.271	0.529	1.95	0.5	0	1.025
29	0.050	Sn: 0.050, Zr: 0.050 Hf: 0.050	0.150	0.271	0.529	1.95	0.5	0	1.025
30	0.015	—	0	0.334	0.651	1.95	0.01	0	1.025
31	0.200	—	0	0.271	0.529	1.95	0.01	0	1.015
32	0.600	—	0	0.136	0.264	1.95	0.01	0	1.005
33	0.900	—	0	0.034	0.066	1.95	0.01	0	1.005

[0059] [表2]

試料 番号	x1	Mの元素種 と含有量	x2	y	z	z/y	t	u	v
34	0.015	—	0	0.334	0.651	1.95	0.05	0	1.025
35	0.200	—	0	0.271	0.529	1.95	0.05	0	1.015
36	0.600	—	0	0.136	0.264	1.95	0.05	0	1.005
37	0.900	—	0	0.034	0.066	1.95	0.05	0	1.005
38	0.015	—	0	0.334	0.651	1.95	0.95	0	1.025
39	0.200	—	0	0.271	0.529	1.95	0.95	0	1.015
40	0.600	—	0	0.136	0.264	1.95	0.95	0	1.005
41	0.900	—	0	0.034	0.066	1.95	0.95	0	1.005
42	0.015	—	0	0.334	0.651	1.95	0.99	0	1.025
43	0.200	—	0	0.271	0.529	1.95	0.99	0	1.015
44	0.600	—	0	0.136	0.264	1.95	0.99	0	1.005
45	0.900	—	0	0.034	0.066	1.95	0.99	0	1.005
* 46	0.010	—	0	0.336	0.654	1.95	0.5	0.5	1.015
47	0.020	—	0	0.332	0.648	1.95	0.5	0.5	1.015
48	0.080	—	0	0.312	0.608	1.95	0.5	0.5	1.015
49	0.242	—	0	0.257	0.501	1.95	0.5	0.5	1.015
50	0.400	—	0	0.203	0.397	1.95	0.5	0.5	1.015
51	0.800	—	0	0.068	0.132	1.95	0.5	0.5	1.015
52	0.161	—	0	0.284	0.555	1.95	0.5	1	1.015
53	0.161	—	0	0.284	0.555	1.95	0.5	0.5	1.015
54	0.121	Sn:0.121	0.121	0.257	0.501	1.95	0.5	0.5	1.025
55	0.121	Zr:0.121	0.121	0.257	0.501	1.95	0.5	0.5	1.025
56	0.121	Hf:0.121	0.121	0.257	0.501	1.95	0.5	0.5	1.025
57	0.081	Sn:0.081, Zr:0.081	0.162	0.257	0.500	1.95	0.5	0.5	1.025
58	0.060	Sn:0.060, Zr:0.060 Hf:0.060	0.180	0.258	0.502	1.95	0.5	0.5	1.025
* 59	0.242	—	0	0.297	0.461	1.55	0.5	0.5	1.015
60	0.242	—	0	0.292	0.466	1.60	0.5	0.5	1.015
61	0.242	—	0	0.233	0.525	2.25	0.5	0.5	1.015
62	0.242	—	0	0.223	0.535	2.40	0.5	0.5	1.015
* 63	0.242	—	0	0.22	0.538	2.45	0.5	0.5	1.015
* 64	0.242	—	0	0.257	0.501	1.95	0.5	0.5	0.990
65	0.242	—	0	0.257	0.501	1.95	0.5	0.5	1.000
66	0.242	—	0	0.257	0.501	1.95	0.5	0.5	1.035
67	0.242	—	0	0.257	0.501	1.95	0.5	0.5	1.050
* 68	0.242	—	0	0.257	0.501	1.95	0.5	0.5	1.055

[0060] なお、表1および表2中の「Mの元素種と含有量」の欄での表示について、Mの元素種が1種類の場合は、その含有量がx2 の値と同じであり、元素種が2種類以上である場合は、それぞれの含有量の和がx2 の値となっている。

[0061] 次に、上記仮焼粉体を水および有機バインダとともにボールミルに入れ、16時間湿

式粉碎した。有機バインダとしては、エチルセルロースを用いた。

- [0062] 次に、上記粉碎物を乾燥させた後、50メッシュの網(篩)を通して造粒し、得られた粉末を196MPaの圧力で押圧してプレス成形することにより、直径30mmおよび厚さ2mmの円板状の未焼成のセラミック成形体を得た。
- [0063] 次に、上記未焼成のセラミック成形体を、そこに含まれるセラミック原料粉末と同組成の粉末中に埋め込んだ。この埋め込まれた成形体を焼成炉に入れ、大気雰囲気中で加熱し、脱バインダ処理を行なった。引き続き、昇温しながら大気雰囲気中に酸素を注入し、最高温度域の1625℃において、焼成雰囲気中の酸素濃度を約98体積%まで上昇させた。この焼成温度および酸素濃度を維持し、成形物を20時間焼成して焼結体を得た。
- [0064] このようにして得られた焼結体を鏡面加工し、厚さ0.4mmの円板状に仕上げて透光性セラミックの試料とした。
- [0065] 上記の試料のそれぞれについて、波長 λ が633nmにおける直線透過率および屈折率を測定した。透光性の指標である直線透過率の測定には、島津製作所製分光光度計(UV-200S)を用いた。また、屈折率の測定には、Metricon社製プリズムカプラー(MODEL2010)を用いた。
- [0066] さらに、プリズムカプラーにて、波長 λ が405nm、532nmおよび830nmでの屈折率も測定した。そして、これら4波長(405nm、532nm、633nmおよび830nm)での屈折率の値を用いて、波長と屈折率との関係式:式1より、定数a、bおよびcを算出し、波長と屈折率との関係を求めた。
- [0067] 式1:
$$n = a/\lambda^4 + b/\lambda^2 + c$$

(式1において、nは屈折率、 λ は波長、a、bおよびcは定数。)
式1から、アッペ数(ν_d)算出に必要な3波長(F線:486.13nm、d線:587.56nm、C線:656.27nm)での屈折率を求め、アッペ数の定義式:式2からアッペ数を算出した。
- [0068] 式2:
$$\nu_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$$

(式2において、 n_d 、 n_F および n_C は、それぞれ、d線、F線およびC線における屈折率。)

以上のように求めた直線透過率、屈折率およびアッペ数を、表3および表4に示す

。

[0069] [表3]

試料 番号	直線透過率(%) (633nm)	屈折率 (633nm)	アッペ数 ν_d
* 1	15.2	2.098	28.2
2	20.8	2.099	28.1
3	73.4	2.150	24.1
4	66.7	2.205	20.5
5	52.3	2.260	17.5
6	38.2	2.315	15.0
7	22.1	2.342	13.9
* 8	18.8	2.348	13.7
9	76.0	2.092	28.7
10	76.2	2.096	28.3
11	76.3	2.103	27.8
12	74.8	2.12	26.3
13	68.8	2.146	24.4
14	53.0	2.171	22.6
15	41.0	2.197	21.0
16	27.2	2.210	20.2
17	21.2	2.165	23.0
18	25.0	2.096	28.3
19	70.5	2.123	26.1
20	70.5	2.098	28.1
21	74.2	2.102	27.8
22	74.8	2.111	27.1
23	67.9	2.152	24.0
24	30.8	2.180	22.0
25	21.8	2.223	19.4
26	20.0	2.183	21.8
27	75.2	2.127	25.8
28	76.0	2.108	27.4
29	75.7	2.109	27.2
30	21.2	2.079	29.9
31	72.8	2.130	25.6
32	51.9	2.240	18.5
33	21.8	2.322	14.7

[0070] [表4]

試料 番号	直線透過率(%) (633nm)	屈折率 (633nm)	アッペ'数 ν_d
34	20.9	2.081	29.7
35	73.1	2.132	25.4
36	52.0	2.242	18.4
37	20.8	2.324	14.6
38	21.0	2.117	26.6
39	73.2	2.168	22.8
40	52.3	2.278	16.6
41	21.5	2.360	13.3
42	21.1	2.119	26.4
43	72.1	2.170	22.7
44	51.1	2.280	16.5
45	20.6	2.362	13.2
* 46	13.0	2.101	27.8
47	28.7	2.103	27.6
48	42.1	2.120	26.2
49	60.3	2.164	22.8
50	53.2	2.208	19.9
51	31.2	2.318	14.4
52	60.1	2.156	23.4
53	64.0	2.142	24.4
54	67.1	2.129	25.5
55	67.2	2.137	24.8
56	68.9	2.132	25.2
57	69.2	2.122	26
58	67.1	2.117	26.5
* 59	未焼結	—	—
60	32.2	2.143	24.3
61	49.2	2.182	21.5
62	27.7	2.191	21.0
* 63	未焼結	—	—
* 64	18.8	2.166	22.7
65	58.0	2.165	22.7
66	52.3	2.162	22.9
67	44.1	2.160	23.1
* 68	15.0	2.157	24.9

[0071] 表1～表4において、試料番号に*を付したものは、本発明の範囲外の試料である

- 。
- [0072] 本発明の範囲内の試料2ー7、9ー45、47ー58、60ー62および65ー67によれば、表1および表2に示すように、 $0.015 \leq x_1 + x_2 \leq 0.90$ 、 $0 < x_1 \leq 0.90$ 、 $0 \leq x_2 \leq 0.60$ 、 $1.60 \leq z/y \leq 2.40$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.05$ 、 $0 < t < 1$ 、および $0 \leq u \leq 1$ の各条件を満足しているので、表3および表4に示すように、直線透過率が20%以上であり、屈折率が2.01以上と大きく、しかも屈折率の変化幅が2.079ー2.362と大きく、かつアッペ数の変化幅が13.2ー29.9と大きい。
- [0073] また、試料2ー7の間、試料30ー33の間、試料34ー37の間、試料38ー41の間、試料42ー45の間、および試料47ー51の間でそれぞれ比較すればわかるように、Tiの含有量の増加に伴って、屈折率がより大きくなり、また、アッペ数がより小さくなっている。
- [0074] また、試料9ー29および54ー58の間で比較すれば、Tiと、Sn、ZrおよびHfの少なくとも1種とを適当な比率で混合して含有させることによって、屈折率およびアッペ数を自在に調節できることがわかる。
- [0075] 他方、本発明の範囲外の試料1および46では、 $x_1 + x_2$ が0.015未満であるので、直線透過率が20%未満となっている。これは、結晶を立方晶系に変化させることができなかったからである。
- [0076] また、本発明の範囲外の試料8では、 x_1 が0.90を超え、かつ $x_1 + x_2$ が0.90を超えるので、直線透過率が20%未満となっている。
- [0077] また、本発明の範囲外の試料59および63では、 z/y が1.60ー2.40の範囲を外れ、本発明の範囲外の試料64および68では、 v が1.00ー1.05の範囲を外れている。これらの試料では、前述した焼成工程において焼結しなかったり、あるいは、たとえ焼結しても、直線透過率が20%未満となったりしている。
- [0078] [実験例2]
- 実験例2は、本発明の前述した第2の局面に対応している。
- [0079] 原料として、各々高純度の BaCO_3 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 および HfO_2 の各粉末を準備した。そして、一般式： $\text{Ba}\{\text{Ti}_{x_1}\text{M}_{x_2}\text{Zn}_y(\text{Ta}_{1-u}\text{Nb}_u)_z\}_v\text{O}_w$ (Mは、Sn、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1種。 w は電気的中性を保つための正の数。

)で表される、表5に示す各試料が得られるように、各原料粉末を秤量し、ボールミルで16時間湿式混合した。この混合物を乾燥させたのち、1300℃で3時間仮焼し、仮焼粉体を得た。仮焼後、wの値はほぼ3になっていた。

[0080] [表5]

試料 番号	x1	Mの元素種 と含有量	x2	y	z	z/y	u	v
* 101	0.005	—	0	0.329	0.666	2.03	0	1.005
102	0.010	—	0	0.327	0.663	2.03	0	1.005
103	0.020	—	0	0.324	0.656	2.03	0	1.005
104	0.027	—	0	0.322	0.651	2.03	0	1.005
105	0.054	—	0	0.313	0.633	2.03	0	1.005
106	0.108	—	0	0.295	0.597	2.03	0	1.005
107	0.162	—	0	0.277	0.561	2.03	0	1.005
108	0.270	—	0	0.241	0.489	2.03	0	1.005
109	0.300	—	0	0.231	0.469	2.03	0	1.005
110	0.450	—	0	0.182	0.368	2.03	0	1.005
111	0.600	—	0	0.132	0.268	2.03	0	1.005
* 112	0.650	—	0	0.116	0.234	2.03	0	1.005
113	0.010	Sn:0.054	0.054	0.309	0.627	2.03	0	1.005
114	0.020	Sn:0.054	0.054	0.306	0.620	2.03	0	1.005
115	0.030	Sn:0.054	0.054	0.303	0.613	2.03	0	1.005
116	0.054	Sn:0.054	0.054	0.295	0.597	2.03	0	1.005
117	0.108	Sn:0.108	0.108	0.259	0.525	2.03	0	1.005
118	0.162	Sn:0.162	0.162	0.223	0.453	2.03	0	1.005
119	0.270	Sn:0.270	0.270	0.152	0.308	2.03	0	1.005
120	0.300	Sn:0.300	0.300	0.132	0.268	2.03	0	1.005
121	0.027	Zr:0.027	0.027	0.313	0.633	2.03	0	1.005
122	0.010	Hf:0.054	0.054	0.309	0.627	2.03	0	1.005
123	0.020	Hf:0.054	0.054	0.306	0.620	2.03	0	1.005
124	0.030	Hf:0.054	0.054	0.303	0.613	2.03	0	1.005
125	0.054	Hf:0.054	0.054	0.295	0.597	2.03	0	1.005
126	0.162	Hf:0.162	0.162	0.223	0.453	2.03	0	1.005
127	0.300	Hf:0.300	0.300	0.132	0.268	2.03	0	1.005
128	0.027	Sn:0.054, Zr:0.027	0.081	0.295	0.597	2.03	0	1.005
		Sn:0.027, Zr:0.027						
129	0.027	Hf:0.027	0.081	0.295	0.597	2.03	0	1.005
130	0.161	—	0	0.284	0.555	1.95	1	1.015
131	0.161	—	0	0.284	0.555	1.95	0.5	1.015

[0081] なお、表5中の「Mの元素種と含有量」の欄での表示については、表1および表2の場合と同様である。

- [0082] その後、上記仮焼粉体に対して、実験例1の場合と同様の操作を実施し、直径30 mmおよび厚さ2mmの円板状の未焼成のセラミック成形体を得た。
- [0083] 次に、上記未焼成のセラミック成形体を、そこに含まれるセラミック原料粉末と同組成の粉末中に埋め込んだ。この埋め込まれた成形体を焼成炉に入れ、大気雰囲気中で加熱し、脱バインダ処理を行なった。引き続き、昇温しながら大気雰囲気中に酸素を注入し、最高温度域の1600℃において、焼成雰囲気中の酸素濃度を約98体積%まで上昇させた。この焼成温度および酸素濃度を維持し、成形物を20時間焼成して焼結体を得た。
- [0084] このようして得られた焼結体を鏡面加工し、厚さ0.4mmの円板状に仕上げて透光性セラミックの試料とした。
- [0085] 上記の試料のそれぞれについて、実験例1の場合と同じ評価方法にて、直線透過率、屈折率およびアッペ数を評価した。その結果を表6に示す。
- [0086] [表6]

試料 番号	直線透過率(%) (633nm)	屈折率 (633nm)	アッペ数 ν_d
*101	10.3	2.116	29.3
102	20.3	2.116	29.3
103	46.8	2.121	28.7
104	63.8	2.123	28.5
105	66.7	2.130	27.8
106	63.1	2.145	26.2
107	61.8	2.160	24.8
108	59.1	2.190	22.3
109	57.0	2.198	21.6
110	38.2	2.239	18.6
111	22.0	2.280	16.1
* 112	18.3	2.294	15.3
113	74.0	2.116	29.3
114	73.9	2.120	28.9
115	74.0	2.122	28.6
116	71.3	2.129	27.9
117	70.0	2.143	26.5
118	55.8	2.156	25.2
119	41.2	2.184	22.7
120	21.3	2.192	22.1
121	71.5	2.124	28.4
122	72.8	2.118	29.0
123	72.8	2.121	28.7
124	72.1	2.124	28.4
125	69.9	2.130	27.7
126	51.8	2.161	24.7
127	22.9	2.200	21.4
128	68.1	2.123	28.6
129	68.9	2.124	28.5
130	62.1	2.167	22.6
131	64.2	2.153	23.6

[0087] 表5および表6において、試料番号に*を付したものは、本発明の範囲外の試料である。

[0088] 本発明の範囲内の試料102～111および113～131によれば、表5に示すように、 $0.01 \leq x_1 + x_2 \leq 0.60$ 、 $0 < x_1 \leq 0.60$ 、 $0 \leq x_2 \leq 0.30$ 、 $1.60 \leq z/y \leq 2.4$ 、 $0.1.00 \leq v \leq 1.05$ 、および $0 \leq u \leq 1$ の各条件を満足しているので、表6に示すように、直線透過率が20%以上であり、屈折率が2.01以上と大きく、しかも屈折率の変

化幅が2.116～2.294と大きく、かつアッペ数の変化幅が15.3～29.3と大きい。

[0089] また、試料102～111の間で比較すればわかるように、Tiの含有量の増加に伴って、屈折率がより大きくなり、また、アッペ数がより小さくなっている。

[0090] また、試料113～129の間で比較すれば、Tiと、Sn、ZrおよびHfの少なくとも1種とを適当な比率で混合して含有させることによって、屈折率およびアッペ数を自在に調節できることがわかる。

[0091] 他方、本発明の範囲外の試料101では、 $x_1 + x_2$ が0.01未満であるので、直線透過率が20%未満となっている。これは、結晶を立方晶系に変化させることができなかったからである。

[0092] また、本発明の範囲外の試料112では、 x_1 が0.60を超え、かつ $x_1 + x_2$ が0.60を超えるので、直線透過率が20%未満となっている。

[0093] [実験例3]

実験例3は、本発明の前述した第3の局面に対応している。

[0094] 原料として、各々高純度の BaCO_3 、 MgCO_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 および HfO_2 の各粉末を準備した。そして、一般式： $\text{Ba}\{\text{Ti}_{x_1}\text{M}_{x_2}\text{Mg}_y(\text{Ta}_{1-u}\text{Nb}_u)_z\}_v\text{O}_w$ (Mは、Sn、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1種。wは電気的中性を保つための正の数。)で表される、表7に示す各試料が得られるように、各原料粉末を秤量し、ボールミルで16時間湿式混合した。この混合物を乾燥させたのち、1300℃で3時間仮焼し、仮焼粉体を得た。仮焼後、wの値はほぼ3になっていた。

[0095] [表7]

試料 番号	x1	Mの元素種 と含有量	x2	y	z	z/y	u	v
* 201	0.030	—	0	0.329	0.641	1.95	0	1.025
202	0.040	—	0	0.325	0.635	1.95	0	1.025
203	0.080	—	0	0.312	0.608	1.95	0	1.025
204	0.161	—	0	0.284	0.555	1.95	0	1.025
205	0.242	—	0	0.257	0.501	1.95	0	1.025
206	0.322	—	0	0.230	0.448	1.95	0	1.025
207	0.400	—	0	0.203	0.397	1.95	0	1.025
208	0.500	—	0	0.169	0.331	1.95	0	1.005
209	0.600	—	0	0.136	0.264	1.95	0	1.005
210	0.700	—	0	0.102	0.198	1.95	0	1.005
211	0.800	—	0	0.068	0.132	1.95	0	1.005
* 212	0.850	—	0	0.051	0.099	1.95	0	1.005
213	0.121	Sn:0.121	0.121	0.257	0.501	1.95	0	1.025
214	0.121	Zr:0.121	0.121	0.257	0.501	1.95	0	1.025
215	0.121	Hf:0.121	0.121	0.257	0.501	1.95	0	1.025
216	0.020	Zr:0.020	0.020	0.325	0.635	1.95	0	1.025
217	0.200	Zr:0.200	0.200	0.203	0.397	1.95	0	1.025
218	0.300	Zr:0.300	0.300	0.136	0.264	1.95	0	1.005
219	0.400	Zr:0.400	0.400	0.068	0.132	1.95	0	1.005
220	0.081	Sn:0.081, Zr:0.081	0.162	0.257	0.500	1.95	0	1.025
221	0.060	Sn:0.060, Zr:0.060 Hf:0.060	0.180	0.258	0.502	1.95	0	1.025
* 222	0.242	—	0	0.297	0.461	1.55	0	1.025
223	0.242	—	0	0.292	0.466	1.60	0	1.025
224	0.242	—	0	0.266	0.492	1.85	0	1.025
225	0.242	—	0	0.245	0.513	2.10	0	1.025
226	0.242	—	0	0.233	0.525	2.25	0	1.025
227	0.242	—	0	0.223	0.535	2.40	0	1.025
* 228	0.242	—	0	0.220	0.538	2.45	0	1.025
* 229	0.242	—	0	0.257	0.501	1.95	0	0.990
230	0.242	—	0	0.257	0.501	1.95	0	1.000
231	0.242	—	0	0.257	0.501	1.95	0	1.010
232	0.242	—	0	0.257	0.501	1.95	0	1.035
233	0.242	—	0	0.257	0.501	1.95	0	1.050
* 234	0.242	—	0	0.257	0.501	1.95	0	1.055
235	0.161	—	0	0.284	0.555	1.95	1	1.015
236	0.161	—	0	0.284	0.555	1.95	0.5	1.015

[0096] なお、表7中の「Mの元素種と含有量」の欄での表示については、表1および表2の場合と同様である。

[0097] その後、上記仮焼粉体に対して、実験例1の場合と同様の操作を実施し、直径30

mmおよび厚さ2mmの円板状の未焼成のセラミック成形体を得た。

[0098] 次に、上記未焼成のセラミック成形体を、そこに含まれるセラミック原料粉末と同組成の粉末中に埋め込んだ。この埋め込まれた成形体を焼成炉に入れ、大気雰囲気中で加熱し、脱バインダ処理を行なった。引き続き、昇温しながら大気雰囲気中に酸素を注入し、最高温度域の1625℃において、焼成雰囲気中の酸素濃度を約98体積%まで上昇させた。この焼成温度および酸素濃度を維持し、成形物を20時間焼成して焼結体を得た。

[0099] このようして得られた焼結体を鏡面加工し、厚さ0.4mmの円板状に仕上げて透光性セラミックの試料とした。

[0100] 上記の試料のそれぞれについて、実験例1の場合と同じ評価方法にて、直線透過率、屈折率およびアッペ数を評価した。その結果を表8に示す。

[0101] [表8]

試料 番号	直線透過率(%) (633nm)	屈折率 (633nm)	アッペ'数 ν_d
* 201	3.3	2.081	29.6
202	20.2	2.084	29.4
203	32.8	2.095	28.3
204	61.9	2.117	26.4
205	65.0	2.140	24.6
206	61.2	2.162	23.0
207	57.6	2.183	21.2
208	48.8	2.211	20.5
209	42.5	2.238	19.3
210	36.0	2.266	18.8
211	22.2	2.293	18.6
* 212	10.5	2.307	18.2
213	67.3	2.104	27.5
214	70.1	2.112	26.8
215	70.1	2.108	27.2
216	22.0	2.080	29.8
217	62.3	2.138	24.8
218	45.8	2.170	22.4
219	25.7	2.202	20.7
220	71.5	2.099	28.0
221	70.2	2.094	28.5
* 222	未焼結	-	-
223	32.2	2.119	26.3
224	58.9	2.134	25.1
225	61.0	2.149	23.9
226	49.2	2.158	23.3
227	27.7	2.167	22.6
* 228	未焼結	-	-
* 229	18.8	2.145	24.2
230	58.0	2.144	24.3
231	63.1	2.142	24.4
232	52.3	2.138	24.7
233	44.1	2.136	24.9
* 234	15.0	2.136	24.9
235	60.7	2.146	24.1
236	63.8	2.132	25.2

[0102] 表7および表8において、試料番号に*を付したものは、本発明の範囲外の試料である。

[0103] 本発明の範囲内の試料202～211、213～221、223～227、230～233、235および236によれば、表7に示すように、 $0.04 \leq x_1 + x_2 \leq 0.80$ 、 $0 < x_1 \leq 0.80$

、 $0 \leq x_2 \leq 0.40$ 、 $1.60 \leq z/y \leq 2.40$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.05$ 、および $0 \leq u \leq 1$ の各条件を満足しているので、表8に示すように、直線透過率が20%以上であり、屈折率が2.01以上と大きく、屈折率の変化幅が2.080～2.307であり、かつアッペ数の変化幅が18.2～29.8である。

[0104] また、試料202～211の間で比較すればわかるように、Tiの含有量の増加に伴って、屈折率がより大きくなり、また、アッペ数がより小さくなっている。

[0105] また、試料213～221の間で比較すれば、Tiと、Sn、ZrおよびHfの少なくとも1種とを適当な比率で混合して含有させることによって、屈折率およびアッペ数を自在に調節できることがわかる。

[0106] 他方、本発明の範囲外の試料201では、 $x_1 + x_2$ が0.04未満であるので、直線透過率が20%未満となっている。これは、結晶を立方晶系に変化させることができなかったからである。

[0107] また、本発明の範囲外の試料212では、 x_1 が0.80を超え、かつ $x_1 + x_2$ が0.80を超えるので、直線透過率が20%未満となっている。

[0108] また、本発明の範囲外の試料222および228では、 z/y が1.60～2.40の範囲を外れ、本発明の範囲外の試料229および234では、 v が1.00～1.05の範囲を外れている。これらの試料では、前述した焼成工程において焼結しなかったり、あるいは、たとえ焼結しても、直線透過率が20%未満となったりしている。

[0109] [実験例4]

表1に示した試料3、表5に示した試料115、および表7に示した試料205に係る各透光性セラミックについて、波長633nmにおけるTEモードおよびTMモードでの屈折率を測定した。その結果を表9に示す。

[0110] [表9]

試料 番号	屈折率	
	TEモード	TMモード
3	2.150	2.150
115	2.122	2.122
205	2.140	2.140

[0111] 表9に示すように、いずれの試料についても、TEモードおよびTMモードでの各屈

折率が互いに同じ値であることから、複屈折が生じていないことがわかる。

[0112] [実験例5]

表1に示した試料3、表5に示した試料115、および表7に示した試料205の各組成について、鋳込み成形を適用することによって、2インチ角の未焼成のセラミック成形体を作製し、それぞれ、1625℃、1600℃および1625℃の各温度で焼成して焼結体を得た。これら鋳込み成形を経て作製された試料3、115および205は、成形方法をプレス成形から鋳込み成形に変更した以外は、実験例1、2および3において得た試料3、115および205の場合と同じ方法で作製したものである。

[0113] 上記の鋳込み成形を経て作製された試料3、115および205のそれぞれについて、実験例1の場合と同じ評価方法にて、直線透過率、屈折率およびアッペ数を評価した。その結果を表10に示す。表10には、プレス成形を経て作製された、実験例1、2および3においてそれぞれ得た試料3、115および205についての直線透過率、屈折率およびアッペ数も併せて示されている。

[0114] [表10]

試料番号	成形方法	直線透過率(%) (633nm)	屈折率 (633nm)	アッペ数 ν_d
3	プレス成形	73.4	2.150	24.1
	鋳込み成形	73.8	2.150	24.1
115	プレス成形	74.0	2.122	28.6
	鋳込み成形	74.3	2.122	28.6
205	プレス成形	65.0	2.140	24.6
	鋳込み成形	66.2	2.140	24.6

[0115] 表10からわかるように、直線透過率、屈折率およびアッペ数の各々について、プレス成形の場合と鋳込み成形の場合とは、互いに同等または実質的に同等の値を示している。このことから、本発明に係る透光性セラミックの光学特性は、成形法に関わらず、優れた特性を示すことがわかる。

[0116] [実験例6]

表1に示した試料3、表5に示した試料115、および表7に示した試料205の各組成について、焼成温度を、それぞれ、1650℃、1650℃および1550℃に変えて焼結体を作製した。これらの試料3、115および205は、焼成温度を変えた以外は、実験

例1、2および3において得た試料3、115および205の場合と同じ方法で作製したものである。

[0117] 上記の焼成温度を変えた試料3、115および205のそれぞれについて、実験例1の場合と同じ評価方法にて、直線透過率、屈折率およびアッペ数を測定した。測定結果を表11に示す。表11には、1625℃、1600℃および1625℃の各焼成温度を適用して焼成した、前述の実験例1、2および3においてそれぞれ得た試料3、115および205についての直線透過率、屈折率およびアッペ数も併せて示されている。

[0118] [表11]

試料 番号	焼成温度	直線透過率(%) (633nm)	屈折率 (633nm)	アッペ数 ν_d
3	1625℃	73.4	2.091	28.8
	1650℃	73.6	2.091	28.8
115	1600℃	74.0	2.122	28.6
	1650℃	74.5	2.122	28.6
205	1625℃	65.0	2.140	24.6
	1550℃	65.8	2.140	24.6

[0119] 表11からわかるように、直線透過率、屈折率およびアッペ数の各々について、焼成温度を変えても、互いに同等または実質的に同等の値を示している。このことから、本発明に係る透光性セラミックは、焼成温度を変えて作製されてもよいことがわかる。

[0120] 以上、本発明を、実験例に関連して具体的に説明したが、本発明の実施の態様は、上記実験例のような態様に限定されるものではない。たとえば、原料の形態は酸化物もしくは炭酸塩に限定されるものではなく、焼結体とした段階で所望の特性が得られる原料であれば、どのような形態でもよい。また、焼成雰囲気について、上記実験例の約98体積%という酸素濃度の値は、使用した実験設備の条件下において最も好ましいものであった。したがって、酸素濃度は約98体積%に限定されるものではなく、90体積%以上の酸素濃度が確保できれば、所望の特性を備えた焼結体が得られることがわかっている。

産業上の利用可能性

[0121] 本発明に係る透光性セラミックは、直線透過率が広い波長帯域にわたり高く、屈折率が高く、屈折率およびアッペ数の調整範囲が広く、複屈折がないため、これを用い

て構成されたレンズは、小型化および薄型化が要求される、光ピックアップまたはデジタルカメラ等に有利に適用できる。

請求の範囲

- [1] 一般式: $\text{Ba}\{\text{Ti}_{x1}\text{M}_{x2}(\text{Mg}_{1-t}\text{Zn}_t)_y(\text{Ta}_{1-u}\text{Nb}_u)_z\}_v\text{O}_w$ (ただし、Mは、Sn、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1種であり、 $x1 + x2 + y + z = 1$ であって、 $0.015 \leq x1 + x2 \leq 0.90$ 、 $0 < x1 \leq 0.90$ 、 $0 \leq x2 \leq 0.60$ 、 $1.60 \leq z/y \leq 2.40$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.05$ 、 $0 < t < 1$ 、および $0 \leq u \leq 1$ の各条件を満足し、wは電気的中性を保つための正の数である。)で表される組成を主成分とする、透光性セラミック。
- [2] 一般式: $\text{Ba}\{\text{Ti}_{x1}\text{M}_{x2}\text{Zn}_y(\text{Ta}_{1-u}\text{Nb}_u)_z\}_v\text{O}_w$ (ただし、Mは、Sn、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1種であり、 $x1 + x2 + y + z = 1$ であって、 $0.01 \leq x1 + x2 \leq 0.60$ 、 $0 < x1 \leq 0.60$ 、 $0 \leq x2 \leq 0.30$ 、 $1.60 \leq z/y \leq 2.40$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.05$ 、および $0 \leq u \leq 1$ の各条件を満足し、wは電気的中性を保つための正の数である。)で表される組成を主成分とする、透光性セラミック。
- [3] 一般式: $\text{Ba}\{\text{Ti}_{x1}\text{M}_{x2}\text{Mg}_y(\text{Ta}_{1-u}\text{Nb}_u)_z\}_v\text{O}_w$ (ただし、Mは、Sn、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1種であり、 $x1 + x2 + y + z = 1$ であって、 $0.04 \leq x1 + x2 \leq 0.80$ 、 $0 < x1 \leq 0.80$ 、 $0 \leq x2 \leq 0.40$ 、 $1.60 \leq z/y \leq 2.40$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.05$ 、および $0 \leq u \leq 1$ の各条件を満足し、wは電気的中性を保つための正の数である。)で表される組成を主成分とする、透光性セラミック。
- [4] 波長が633nmである可視光の、試料厚み0.4mmにおける直線透過率が20%以上である、請求項1ないし3のいずれかに記載の透光性セラミック。
- [5] 波長が633nmである可視光の屈折率が2.01以上である、請求項4に記載の透光性セラミック。
- [6] 多結晶体である、請求項1ないし3のいずれかに記載の透光性セラミック。
- [7] 請求項1ないし3のいずれかに記載の透光性セラミックを製造する方法であって、セラミック原料粉末を所定形状に成形してなる未焼成のセラミック成形体を用意する工程と、
前記セラミック原料粉末と実質的に同組成の同時焼成用組成物を用意する工程と、
前記同時焼成用組成物を前記未焼成のセラミック成形体に接触させながら、酸素濃度が90体積%以上の雰囲気中で、前記未焼成のセラミック成形体を焼成する工

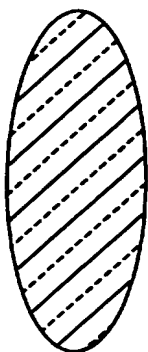
程と

を備える、透光性セラミックの製造方法。

- [8] 前記同時焼成用組成物は粉末状態であり、前記焼成工程は、前記同時焼成用組成物の粉末に前記未焼成のセラミック成形体を埋め込んだ状態で実施される、請求項7に記載の透光性セラミックの製造方法。
- [9] 請求項7に記載の製造方法によって得られた、透光性セラミック。
- [10] 請求項1ないし3のいずれかに記載の透光性セラミックからなる光学部品。
- [11] 請求項10に記載の光学部品が搭載されている光学装置。

[図1]

10



[図2]

11



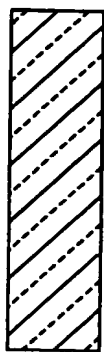
[図3]

12



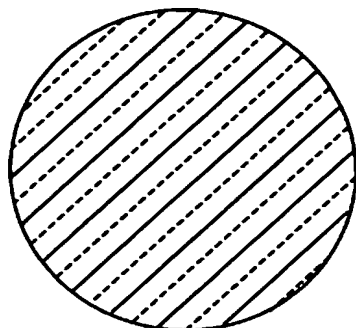
[図4]

13



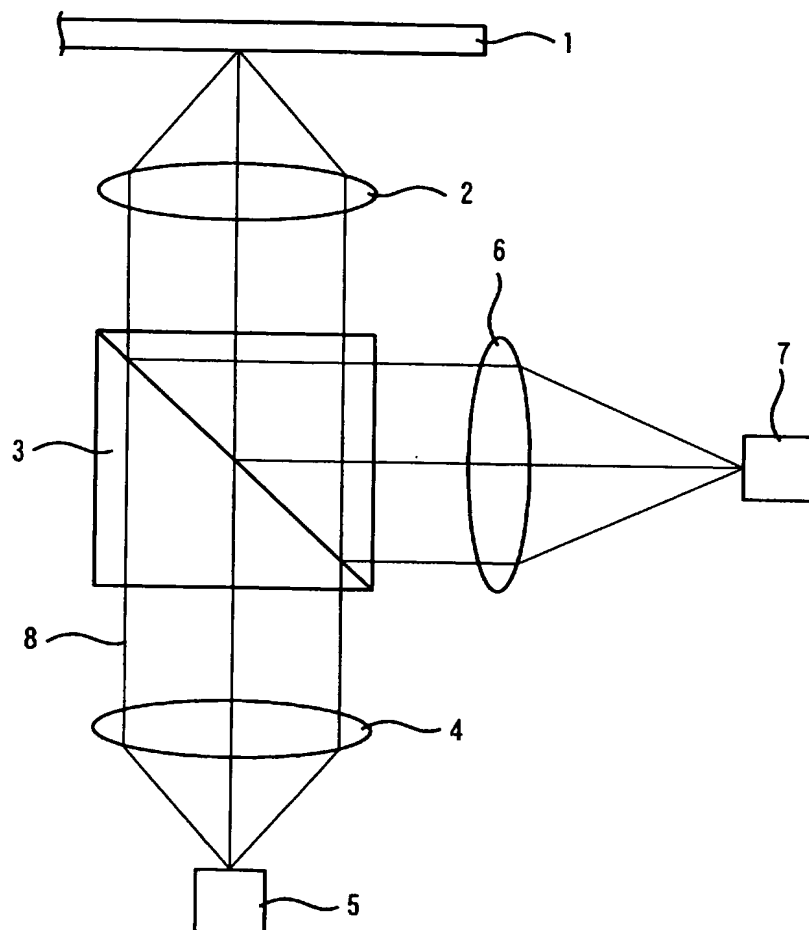
[図5]

14



[図6]

9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C04B35/495, G02B1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C04B35/00-35/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-75517 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claims; examples (Family: none)	1-11
X	WO 02/49984 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 27 June, 2002 (27.06.02), Claims; examples & GB 2376230 A	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 May, 2005 (27.05.05)

Date of mailing of the international search report
14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B35/495, G02B1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B35/00-35/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-75517 A (株式会社村田製作所) 2004. 03. 11, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-11
X	WO 02/49984 A1 (株式会社村田製作所) 2002. 06. 27, 特許請求の範囲, 実施例 & GB 2376230 A	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 05. 2005

国際調査報告の発送日 14. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

武重 竜男

4 T

9728

電話番号 03-3581-1101 内線 3465